(19)日本国特許庁 (JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開發号

特開平9-227625

(43)公開日 平成9年(1997)9月2日

| (51) Int.CL ⁶ | | 織別紀号 | 庁内整理番号 | ΡI | | | | | 技術表示體所 | |
|-----------------------------------------|-------|----------------|--------------|------|-----|---------------|-----------------|---------|---------|--|
| COSF | 8/20 | MGV | | CO. | 8 F | 8/20 | | MGV | | |
| | 12/08 | | | | | 12/08 | | | | |
| C08K | 3/22 | KAE | | CO. | 8 K | 3/22 | | KAE | | |
| | 3/26 | KAF | | | | 3/26 | | KAF | | |
| | 3/40 | KAH | | | | 3/40 | | KAH | | |
| | | | 審查商求 | 未超求 | 館求 | 項の数4 | OL | (全 8 頁) | 最終質に続く | |
| (21)出願番 | | 特膜平3-339327 | | (71) | 山噴人 | . 000003 | 300 | | | |
| (0.0) | • | | | | | 東ソー株式会社 | | | | |
| (22)出版日 | | 平成8年(1996)12) |] | | 山口県 | 新宮陽 | 附照成町4560 | 番地 | | |
| , ,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,, | | • | | (72) | 究明者 | 一番川 | 丏 | | | |
| (31)優先権3 | 2張番号 | 特額平7-333137 | | | | 山口県 | 新南縣 | 市政所4丁目 | 6番6の306 | |
| (32)優先日 | | 平7 (1995)12月21 | (1995)12月21日 | | | (72) 発明者 网 秀雄 | | | | |
| (33)優先權主 | E張国 | 日本 (JP) | | | | 山口県 | 下松市 | 東陽町7番4 | 导 | |
| 20 21 | | • | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | |
| | | | | 1 | | | | | | |
| | | | | | | | | | | |
| | | | | 1 | | | | | | |
| | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | |

(54) 【発明の名称】 - 藍槐和用臭菜化ポリステレン及びそれよりなる難燃性樹脂組成物

(57)【要約】

機械物性を低下させることなく加工性を 大幅に向上させる難燃剤用臭素化ポリスチレン及びそれ からなる就然性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 重置平均分子置がポリスチレン換算で 5. 000~15,000である難燃剤用臭素化ポリス チレンを製造し、使用する。

【特許請求の範囲】

【語求項1】重量平均分子量がポリスチレン換算で5, 000~15、000であることを特徴とする難燃剤用 臭素化ポリスチレン。

1

【語求項2】語求項1に記載の頻繁剤用臭素化ポリスチレンと合成制脂よりなることを特徴とする頻繁性樹脂組成物。

【語求項3】合成樹脂100重置部に対し、請求項1に 記載の強燃剤用臭素化ポリスチレンを5~50重量部よりなることを特徴とする語求項2に記載の難燃性樹脂組 10 成物。

【語求項4】合成制版100宣置部に対し、請求項1に記載の難燃剤用臭素化ポリスチレンを5~200重置部、 グラスファイバーを5~200重量部、三酸化アンチモン又はアンチモン酸ソーダを1~140重量部、乳化重合テフロンを0.1~10宣置部よりなることを特徴とする請求項2に記載の難燃性制脂組成物。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、整然剤用臭素化が 20 リスチレン及びそれよりなる組成物に関するものであ り、本発明の整燃剤用臭素化ポリスチレン及びそれより なる組成物は、機械物性を低下させることなく加工性を 大幅に向上させ、台成樹脂の難燃化に有用な化合物であ ると共に各種電気製品等に多用される整燃樹脂用配合型 難燃剤としても使用可能である。

[0002]

【従来の技術】従来の台成樹脂の難燃化としては、種々の樹脂に対して、様々な臭素系難燃剤、リン酸エステル系難燃剤、無機系難燃剤等が用いられ、用途により使い 30分けがなされている。代表的な難燃剤としては、デカブロモシフェニルオキサイド、テトラブロビスフェノールーA(以下TBAと略す)、TBA-エポキシオリゴマー、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等があけられる。また、臭素化ポリスチレン及びその製法は、例えば、特闘昭56-127876号公報に記載されているが、配合する樹脂の種類により機械物性、加工性等が低下するという問題がある。

【①①①③】このように、様々な難燃剤の提案がなされ、様々な用途で使いわけがなされているものの、近年 40の難燃規制の強化、配合した難燃制脂の性能のさらなる向上要求が高く、従来品の欠点を消完する剤の創製が望まれている。

[0004]

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、従来の難燃剤では得られなかった、機械物性を維持し、加工性を大幅に向上させた競燃剤用臭素化ポリスチレン及びそれからなる組成物を提供するものである。

な背景をもとに鋭意検討した結果、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、重置平均分子置がポリスチレン換算で5、000~15,000の競燃剤用臭素 (化ポリスチレン及びそれよりなる難燃性樹脂組成物に関するものである。

【0006】以下、本発明について詳細に説明する。 【0007】本発明の難燃剤用臭素化ポリスチレンは、 ポリスチレン換算重量平均分子置が5、000~15, 000であれば特に限定するものではないが、さらに、 例えば、臭素含量が40~70重置%。軟化点が150~250℃、熱天秤測定による5%重量減量が300℃ 以上の耐熱性を示す白色~淡黄色粉末であることが好ました。

[0008]得られる難燃剤用臭素化ポリスチレンの重 置平均分子質がポリスチレン換算で、5,000未満の 場合は組成物の耐熱変形温度が大幅に低下し、要求され る物性が満足しない場合がある。一方、15,000を 越える場合は組成物の成形加工性に劣り、耐筒郵性が低 下する。

[0009]本発明の競燃剤用臭素化ポリスチレンの製造は、特に限定するものではなく、例えば、触媒存在下、反応に不活性な溶媒に原料のポリスチレンを溶解させこれに臭素化試剤を満下する方法により通常実施する。

[0010]本発明に用いるポリスチレンは、重量平均分子量5,000~15,000であれば良く、適常、スチレンモノマーの連鎖移動剤存在下での宣合反応により得られるものであれば、あらゆるものが適用出来、連鎖移動剤の種類は四塩化炭素等のハロゲン系、ブチルメルカプタン等のチオール系、αーメチルスチレンダイマー等があるが、特に規定されるものではない。ポリスチレンの宣合方法としては、例えば、ラジカル宣合、アニオン重合、カチオン宣合等が挙げられ、反応形態としては、例えば、溶液宣合、乳化宣合、懸濁宣合等により得られる全てのポリスチレンが本発明の原料として適用可能である。

[0011]本発明の難燃剤用臭素化ポリスチレンの製造に適用可能な触媒としては、例えば、塩化アルミニウム、臭化アルミニウム、塩化第二鉄、臭化第二鉄、四塩化チタン、三塩化チタン、五塩化アンチモン、三塩化アンチモン、三臭化アンチモン、塩化スズ、トリフルオロボランエテラート等があげられ、目的とする核臭素化数によってこれら触媒を選択する。また、これら触媒は単独または2種以上を複合して使用しても何等支障はな

[0012] 触媒の添加量としては、反応に具するポリステレンを構成するスチレン単位ユニットに対して、あ ちゆる置で添加可能であり、反応性、経済性等を考慮す ~3()モル/モル%の範囲である。

【0013】本発明に適用可能な臭素化試剤とは、特に 限定するものではなく、例えば、臭素、塩化臭素等であ り、目的とする核真素化数、使用する触媒及び得られる 蘇燃剤用臭素化スチレンの目標品質により使いわけるか または混合して使用する。

【りり14】とこでいう臭素化試剤とは、一般的な有機 化合物の水素原子又はその他置換基を、臭素原子に置換 する試剤及びオレフィン等の不飽和結合に臭素原子を付 加する試剤の総称を示す。また、核臭素化数とは、ポリ 10 スチレンを形成するスチレン単位ユニットの芳香環上に 結合した鼻素原子の個数を示す。

【0015】臭素化試剤の添加置としては、目的とする 臭素化スチレンの単位ユニットの核臭素化数により変更 する。通常、目的とする核臭素化数に対して等モル量~ 5倍モル畳を使用するが、好ましくは、当モル量~1. 5倍モル量の範囲であり、使用する触媒の種類、反応条 件により真素化試剤の使用量を決める。

【0016】反応に使用する溶剤としては、奥素化試剤 及び触媒に不活性なものであれば、あらゆるものが適用 20 可能であり、例えば、ジクロロメタン、ジブロモメタ ン。クロロホルム、プロモホルム、四塩化炭素等があげ られる。

[00]7]溶剤の使用量としては、反応に具するポリ スチレン1(1)重置部に対してあらゆる置比で適用可能 であるが、反応液粘度、経済性から、好ましくは120 査量部~8000重査部の範囲である。

【①①18】反応温度としては、臭素化試剤、触媒及び 目的とする核臭素化度により異なるが、通常、臭素を使 用する場合は例えば、0℃~60℃、塩化臭素または臭 30 素及び塩化臭素併用系で倒えば、−30℃~20℃で実 施する。

【0019】 臭素化試剤の滴下時間は本反応が発熱反応 でかつ塩化水素ガスの発生を伴うため、反応温度の制御 が可能でかつ発生する塩化水素ガスが系外で捕捉可能な 条件下であれば特に限定されない。臭素化試剤添加後、 直ちに後処理を行っても良いし、所定の温度で1~8時 間熱成を行っても良い。

[0020] 反応終了後、余剝の奥素化試剤を倒えば、 ヒドラジン、亜硫酸水素ナトリウム等の還元剤等を添加 40 することにより除害し、次いで例えば、水洗、メタノー ル等の貧溶媒に添加晶析させ、さらに濾過、乾燥等する ことにより目的物の臭素化ポリスチレンを白色~淡黄色 粉末として得る。

【0021】本発明の難燃剤用臭素化ポリスチレンより なる組成物は、難燃剤用臭素化ポリスチレンに、合成樹 脂、例えば、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂、難燃助剤等 を添加すれば良く、さらに、必要に応じて紫外線吸収

【① ① 2 2 】本発明の難燃剤用臭素化ポリスチレンに配 合することができる合成樹脂としては、例えば、フェノ ール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエス テル、アルキド樹脂、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂、 低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレンー ビニルアセテート共重合体、ポリステレン、耐衡整性ポ リスチレン、発泡ポリスチレン、アクリロニトリルース チレン共宣合体。アクリロニトリループタジエンースチ レン共重合体(以下ABSと略す)、ポリプロピレン、 石油樹脂、ポリメチルメタクリレート、ポリアミド、ポ リカーボネート. ポリアセタール、ポリエチレンテレフ タレート、ポリプチレンテレフタレート、ポリフェニレ ンエーテル等の熱可塑性樹脂等が挙げられる。本発明の 難燃剤用臭素化ポリスチレンの特徴をより引き出す合成 **樹脂としては、ポリスチレン、耐衝駆性ポリスチレン、** 発泡ポリスチレン、アクリロニトリルースチレン共宣台 体。アクリロニトリルースチレンープタジェン共重合 体。ポリプロピレン、石油樹脂、ポリメチルメタクリレ ート、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリアセター ル。ポリエチレンテレフタレート、ポリプチレンテレフ タレート、ポリフェニレンエーテル等が挙げられ、さら に、熱可塑性樹脂を2種類以上複合したポリカーボネー トーABS、ポリフェニレンエーテルーポリスチレン等 に代表されるポリマーアロイ等が挙げられる。

【① ① 2 3 】本発明の難燃剤用臭素化ポリスチレンの台 成樹脂への配合量としては、配合する樹脂の種類、目的 とする難然性能により異なるが、通常、樹脂100重置 部に対し、5重量部~50重量部添加する。

【① ①24】本発明の難燃剤用臭素化ポリスチレンを合 成樹脂に配合するにあたり、三酸化アンチモン、アンチ モン酸ソーダ等の難燃助剤等を添加しても良く、通常、 | 鎌燃剤用具素化ポリスチレン100重量部に対し10重 置部~80重量部用いる。また、必要に応じて、ベンゾ トリアゾール系の紫外線吸収剤、2、2、6、6 - テト ラメチルピペリジン誘導体の光安定剤、ヒンダードフェ ノール系の酸化防止剤等を、それぞれり、0.5重量%~ 5重量%添加しても良い。その他、必要に応じて帯電防 止剤、タルク、グラスファイバー等の無機充填剤を添加 しても良い。

【①025】さらに、難燃性及びノンドリップ性(燃焼 時に液滴を発生しない性質)を有する難燃性制脂組成物 を得るためには、合成制脂の種類により異なるが、通 高、合成樹脂100重置部に対して、難燃剤用臭素化ポート リスチレンを5~200重量部、グラスファイバーを5 ~200重畳部 ドリップ抑制剤として乳化重合テフロ ンを0.1~10重置部、難燃助剤として三酸化アンチ モン又はアンチモン酸ソーダ1~140重量部配合すれ ば良い。グラスファイバー、乳化量合テフロンの種類

ステレンを使用すれば加工性が向上される。

【① 026】本発明の難燃剤用臭素化ポリスチレンの合 成樹脂への配合方法としては、熱硬化性樹脂に配合する 場合は、予め樹脂原料に分散させた後硬化させればよ く、熱可塑性樹脂に配合する場合は、例えば、コニカル ブレンダー、タンプラーミキサー等を用い必要な配合試 剤を混合し、二軸押出機等を用いペレント化しても良い し、バンバリーミキサー、加圧ニーダー等で溶融混合 後、二輪押出機等を用いベレット化しても良い。とれら 得られた難燃剤用具素化ポリスチレン組成物の加工方法 10 は、特に限定するものではなく、例えば、押出成形、射 出成形等を行い目的とする成形品を得ることができる。 [0027]

【実施例】以下 実施例により本発明を具体的に説明す るが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものでは ない。

【0028】製造例 』 核臭素化数が3の難燃剤用臭素 化ポリスチレンの製造例

鎖絆機及び冷却ジャケット付き鏑下ロートを備えた5 *

元素分析結果: 測定値 (重量%) С

31.4 1.8 67.5 0.6

Н

[0032]

Вr

軟化点 (°C): 200~203 ゲルパーミエーションクロマトグラブー (GPC): 重量平均分子量 (Mw) = 1. 12×101, 数平均分子置 (Mn) = 6.18×10'.

重量平均分子量 (Mw) / 数平均分子量 (Mn) = 1. 81

熱天秤(昇温速度:10℃/m n n): 5%減量(337℃)、10%減量(353℃)。 50%減量(390℃)、90%減量(502℃) 製造例2 核臭素化数が3の難燃剤用臭素化ポリスチレ ンの製造例

鎖拌機及び冷却ジャケット付き適下ロートを備えた5 !の3つ□丸底フラスコに重置平均分子置がポリスチレ ン換算で2.94×10'のポリスチレン100g、三 塩化アンチモン21.9g及びジクロロメタン1200 gを住込み、氷浴上で0℃に冷却した。 Ж

> 元素分析結果: C C1 Н Βr 測定値(重量%) 30.0 1.8 67.6 0.8

敦化点 (*♡): 220~225 ゲルバーミエーションクロマトグラブー(GPC): 重量平均分子量(Mw)=3.02×101. 数平均分子置 (Mn) = 1. 45×101,

重量平均分子量 (Mw) / 數平均分子量 (Mn) = 2. 0.8

熱天秤(昇温速度:10℃/m+n); 5%減量(339℃)、10%減量(350℃)。 50%減量(387℃)、90%減量(505℃) *!の3つ口丸底フラスコに重置平均分子置がポリスチレ ン換算で1.05×10°のポリスチレン100g、三 塩化アンチモン21.9g及びジクロロメタン1000 gを住込み、氷浴上で0°Cに冷却した。

【0029】次いで、5℃で臭素246g、塩素109 g及びジクロロメタン900gより調製した塩化臭素3 55gを含有するジクロロメタン溶液を冷却ジャケット に仕込み() C冷却した後、これを6時間かけて滴下、さ らに同温度で3時間類成を行った。

【0030】得られた反応液に5%ヒドラジン水溶液を 150g添加し、塩化臭素を除害の後、500m1の水 で3回洗浄、分液し、次いで、鎖掉したイソプロバノー ル51に添加することにより晶析させ、徳過、1mmH gの減圧下120℃×4時間乾燥することにより目的と する難燃剤用臭素化ポリスチレン255gを得た。

【0031】得られた難燃剤用臭素化ポリスチレンの元 素分析、軟化点、ゲルパーミエーションクロマトグラフ ー(GPC)及び熱天秤測定の結果は以下に示す。

※【0033】次いで、5℃で臭素246g、塩素115 g及びジクロロメタン900gより調製した塩化臭素3

C₁

75gを含有するジクロロメタン溶液を冷却ジャケット に仕込み○℃冷却した後、これを6時間かけて滴下、さ **らに同温度で3時間類成を行った。** 【0034】得られた反応液に5%ヒドラジン水溶液を

158g添加し、塩化臭素を除害の後、500mlの水 で3回洗浄、分波し、次いで、鎖搾したイソプロバノー 30 ル51に添加することにより晶析させ、濾過、1 mm目 gの減圧下120℃×4時間乾燥することにより目的と する難燃剤用臭素化ポリスチレン257gを得た。

【0035】得られた難燃剤用臭素化ポリスチレンの元 素分析、軟化点、ゲルパーミエーションクロマトグラフ ー (GPC) 及び熱天秤測定の結果は以下に示す。 [0036]

40 張試験及び曲げ試験等を行った。

【0037】<燃焼性試験の評価方法>射出成形より得 られた試料から試験片を作成し、酸素指数はJIS-K -7201に掌拠し、UL燃焼試験はUV94V垂直燃 焼性試験方法に準拠し、それぞれ測定した。

【①038】<顔工性(流動性)の評価方法>得られた ペレットを用い、JIS-K-6760に準拠し、メル トフローレート (275℃×325g)を測定した。 【0039】<耐衝撃性>射出成形により得られた試料

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/tjcontenttrns.ipdl?N0000=21&N0400=image/gif&N0401=/NSAPITMP/web... 4/28/2005

•

【0040】<引張試験>射出成形により得られた試料から、3号ダンベルで打接き試験片とし、引張速度200mm/分で測定した。

【0041】<曲が試験>射出成形により得られた試料から試験片を作成し、JIS-K-7203に準拠し測定した。

【0042】実施例1

表1に示す通り、製造例1で得られた難燃剤用臭素化ポリスチレンを、6,6-ナイロン(東レ製アミランCM3001)100重置部に対して30重置部、三酸化ア 10ンチモン10重量部配合し、2軸押出機(L/D:25)を用い270~280℃で複線し、ペレットを作っ*

*た。このペレットを用い、溶融温度280~285°C、 金型温度80°Cにて射出成形した。これらの試料から、 加工性(流動性)、耐筒整性、引張試験、曲け試験及び 燃焼性試験用の試験片を作成し測定、評価した。 その 結果を表1に示した。

[0043] 加工性(流動性)、耐衡率性、引張試験、曲け試験及び燃焼性試験とも満足できるものだった。 [0044]また、6,6-ナイロン(泉レ製アミラン CM3001)単独の各種評価結果も表1に示した。 [0045]

【表1】

| <配合組成(重量部)> | 実施例1 | 実施例 2 | 比較例1 | 比较例2 | 比較例3 | 比較到4 | 當時 |
|----------------------------------|--------------|---------------|---------------|--------------|---------------|---------------|---------------|
| 8、6ーナイロン 製造例1の奥業化は リネチレン | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 製造網2の臭薬化ぎりはチレン | - " | | _ | 30 | _ | 15 | _ |
| 市販の臭薬化が ラスナレン 三酸化アンチモン | 10 | - 5 | 30 10 | 10 | 15 5 | 5 | _ |
| 加工性(施動性)MFR" | 1.3. 9 | 1.0-1 | 8.75 | 9, 42 | 9.51 | 9, 57 | 8.90 |
| 耐調整性" (tyl·en/en2) 引張試験 | 2.93 | 2, 99 | 2. 93 | 2.93 | 3. 18 | 3.07 | 4.72 |
| 隣状強さ (kg//cm²) | | 888 | 739 | | 773 | 831 | 846 |
| 数破強さ (kg//cm²) 伸び率 (%) | 842 7.0 | 660 22, 0 | 730 4. 4 | 788 5.2 | 759 6.8 | 782 10.6 | 654 51.2 |
| 遊げ試験 | | | | | | | |
| 曲げ弾性率(lgs/em²) 曲げ強さ (lgs/em²) | 1270 1270 | 31600 1250 | 33000 1150 | 33590 180 | 3220+ 1170 | 32600 1200 | 29800 1190 |
| 沈焼佐其験 酸素智数" | 37.3 | | 38. 2 | 37, 3 | 25.0 | | 18.5 |
| A F − 8 4 人 松 海 体。 | 0 7. 3 | | 30, 4 | 3 . 3 | Z 0, U | 25.0 | 1 to. 3 |
| 1/16/25 | ΨO | | V 0 | Υō | y o | ΥO | НB |
| 1/32インテ | V O | L | V O | Y O | V 2 | V 2 | <u>нв</u> |

- 1) メルトフローレート (MPR) 条件:275℃,0、325kg
- 2)アイソット衡軽値
- 3) 酸素指数 : スガ試験線製 ON-1型 4) UL94V 燃発性試験: スガ試験機製 UL-94V 空

【0046】実施例2

表1に示す通り、製造例1で得られた製燃剤用臭素化ポリスチレン(重量平均分子量がポリスチレン換算で1.12×10⁴)15重量部、三酸化アンチモン5重量部配合した他は、実施例1と同様に行い、加工性(流動性)、耐筒整性、引張試験及び曲け試験用の試験片を作成し測定、評価した。

【①047】その結果を、表しに示した。

【① 0 4 8 】 加工性(流動性)、耐衝駆性、引張試験及び曲げ試験とも満足できるものだった。

【0049】比較例1

表1に示す通り、重置平均分子置がポリスチレン換算で20万の市販の臭素化ポリスチレンを、6,6-ナイロン(東レ製アミランCM3001)100重置部配合した他で30重置部、三酸化アンチモン10重置部配合した他は、実施例1と同様に行い、加工性(流動性)、耐質整性、引張試験、曲け試験及び燃焼性試験用の試験片を作成し測定、評価した。 その結果を、表1に示した。

【0050】耐衡整性、引張試験、曲け試験及び燃焼性

30 【0051】比較例2

表1に示す通り、製造例2で得られた難燃剤用臭素化ポリスチレン(重量平均分子量がポリスチレン換算で3.02×10⁴)を、6、6ーナイロン(原レ製アミランCM3001)100重量部に対して30重量部、三酸化アンチモン10重量部配合した他は、実施例1と同様に行い、加工性(流動性)、耐筒整性、引張試験、曲げ試験及び燃焼性試験用の試験片を作成し測定、評価した。

【0052】その結果を、表1に示した。

5 【0053】耐衡整性、引張試験、曲け試験及び燃焼性 試験はそこそと満足するものの、加工性(流動性)が劣った。

【0054】比較例3

表1に示す通り、重置平均分子置がポリスチレン換算で 20万の市販の臭素化ポリスチレン15重量部、三酸化 アンチモン5重量部配合した他は、実施例1と同様に行 い、加工性(流動性)、耐衝撃性、引張試験及び曲け試 験用の試験片を作成し測定、評価した。 その結果を、

ΔΤΟ Δ. ΤΙΤΟΝ ΑΠ΄ Ι Ι Δ. ΙΟ Ο ΙΟ ΔΟ Ε

特闘平9-227625

こ満足するものの、加工性(流動性)は劣った。 【0056】比較例4

表1に示す通り、製造例2で得られた難燃剤用臭素化ポ リスチレン(重量平均分子量がポリスチレン換算で3. 02×101) 15重量部、三酸化アンチモン5重量部 配合した他は、実施例1と同様に行い、加工性(流動 性)、耐衝撃性、引張試験及び曲け試験用の試験片を作 成し測定、評価した。

【0057】その結果を、表1に示した。

【0058】耐衡整性、引張試験及び曲げ試験は満足す 10 るものの、加工性(流動性)は劣った。

【0059】実施例3及び比較例5、6

表2に示す通り、製造例1と同じ製法で得られた難燃剤 用臭素化(重量平均分子量がポリスチンレン換算で1. 12×101)、分子量20万の市販の異素化ポリスチ レン及び分子量が5万の市販のジプロモスチレンポリマ ーを6,6-ナイロン(東レ製アミランCM3301) 100重量部に対してそれぞれ32.3重量部。三酸化 アンチモン16.1重置部、グラスファイバー(旭グラ スファイバー製グラスロンチョップドストランド 0.3 M *20

*A419)64.5重置部、乳化宣合テフロン(組アイ シーアイフロロボリマーズ製FLUONCD4)2.2 重量部配合し、2輪押出機 (L/D:25) を用いて2 70~280℃で復譲し、ペレットそれぞれ作製した。 これらのペレットを用い、溶融温度280~285℃、 金型温度80℃にて射出成型を行った。これらの試料か ち. 加工性 (流動性)、耐衝撃性、引張試験、曲げ試験 及び燃焼性試験片を作製しそれぞれ測定、評価した。 その結果を、表2に示した。

【0060】本発明の難燃剤用臭素化ポリスチレンは燃 焼性能及び加工性 (流動性) が他の市販剤に比較して優 っていた。

【0061】また、6,6-ナイロン(亰レ製アミラン CM3001) 100重量部に対してグラスファイバー (旭グラスファイバー製グラスロンチョップトストラン F()3MA419) 42.9重置部配合した強化品の 各種評価結果も表2に示した。

[0062]

【表2】

| <社合組成(電景部)> | 実施例 3 | 比較與5 | 比较例8 | 姿考 |
|-----------------------------------------|---------------|----------------|----------------|-----------|
| 6、6-サイロン グラスファイバー | 100 64.5 | 100 64, 5 | 100 64.5 | 100 |
| 製造例1の臭紫化ポリスチレン 市販の臭紫化ポリステレン | 32.3 | 92.3 | | |
| 市販のジプロモスチレンポリマー 三酸化アンチモン | - 15.1 | 16.1 | 32. 3 16. 1 | - |
| 乳化室合テフロン 加工性(流動性) M P R P | 2. 2 3 1 | 1 2 2 | 23 | 10 |
| 耐衝擊性 ²⁵ {kg(·cn/cn2} 引退試験 | 7, 5 | 7, 2 | 6.8 | 12.4 |
| 降伏強さ (tgf/tm²) 破壊強さ (tgj/tm²) | _ 1750 | _ 1370 | 1270 | - 1473 |
| 伸び多 (96) 助け記録 | 6. 0 | 4.0 | 4. 5 | 7.2 |
| 南げ弾性率(tgl/cm³) 血げ独さ (tg[/cn²) | 98400 2080 | 97200 2080 | 98300 | 104300 |
| 然院性試験 酸素指数" | 32. 5 | 32.0 | 31.6 | 2 1 11 0 |
| UL-94 V 燃焼性の 1/16インチ | ¥ 0 | v ₁ | V 1 | |
| 1/32125 | ΫÖ | ΥÏ | ¥ 1 | |

- 1) メルトフローレート(MFR) 条件:275℃、2、15kg 2) アイソット研撃値
- 4) 11 19 4 7 緊發性試験: 大方試験機製 11 1 5 4 7型

【0063】実施例4及び比較例7、8

用臭素化(重量平均分子量がポリスタンレン換算で). 12×101)、分子量20万の市販の奥索化ポリスチ レン及び分子量が2万の市販のテトラブロモビスフェノ ール-Aフェノキシ樹脂をポリプチレンテレフタレート (以下PBTと略す、三菱化学製ノバドゥール501 0)100重量部に対してそれぞれ20重量部。三酸化 アンチモン4重量部配合し、2輪押出機(L/D:2 5) を用いて240~250°Cで混練し、ペレットそれ

5~275℃、金型温度80℃にて射出成型を行った。 表3に示す通り、製造例1と同じ製法で得られた難燃剤 40 これらの試料から、加工性(流動性)、耐筒撃性、引張 試験。曲け試験及び燃焼性試験片を作製しそれぞれ測 その結果を、表3に示した。 定、評価した。

> 【0064】本発明の難燃剤用臭素化ポリスチレンは燃 焼性能及び加工性 (流動性) が他の市販剤に比較して優 った。

【0065】また、PBT (三菱化学製ノバドゥール5 () 1 ()) の各種評価結果も表3に示した。

[0066]

12

| | | | , | |
|---------------------|-------------|-------|--------------|----------|
| <配合組成(重振部)> | 实施例4 | 比较例7 | 比較例8 | 等考 |
| 987 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 製造例1の臭菜化ポリスチレン | 20 | | - | - |
| 市販の泉楽化ポリスチレン | _ | 20 | - 1 | - |
| 市版のテトラブロモビスフォスールム | - | - ! | 20 | |
| フェノキシ協設 | 1 | | _ | |
| 三般化アンテモン | 4 | 4 | 4 | |
| 加工姓(莊助性)MFR' | 2.9 | 1.4 | 15 | 12 |
| 耐衡集件21 (igl·cm/cp2i | 3. 0 | 2.5 | 3, 1 | 4. 7 |
| 引張其族 | | | | 1 |
| 陸状盤を (kgf/cn²) | | 640 | 656 | 1473 |
| 破壊性さ (kg[/cm²) | 6.29 6.0 | 2, 0 | 8.5 | 230 |
| 伸び率(%) | 0.0 | | 0.0 | <u> </u> |
| 助好要性率(kgi/;a²) | 28800 | 27900 | 28600 | 22500 |
| 曲げ遊さ (kg!/ca*) | 982 | 863 | 943 | 766 |
| 级演性試験 | | · | | |
| 一般尤指数" | 31.6 | 29.4 | 23. 9 | |
| UL-94 V 燃烧注" | | | | |
| 1/16125 | V 0 | V 2 | ₹2 | |
| 1/32インチ | V O | V 2 | V 2 | |

- 1) メルトフローレート (MFR) 条件:235℃,2.16kg
- 2) アイソット衝撃値

11

3)酸素相数 :スガ試験機製 ON-1型4) UL94 V 燃焼性試験:スガ試験機製 UL-94 V 型

【0067】実施例5及び比較例8、9 表4に示す通り、製造例1と同じ製法で得られた難燃剤 用臭素化(宣量平均分子量がポリスチンレン段算で1、2012×101)、分子量20万の市販の臭素化ポリスチレン及び分子量が2万の市販のテトラブロモビスフェノールーAフェノキシ樹脂をPBT(三菱化学製ノバドゥール5010)100宣量部に対して、それぞれ15、8重量部、三酸化アンチモン5、3重量部、グラスファイバー(旭グラスファイバー製グラスロンチョップドストランド03MA419)52、6重量部、乳化重合テフロン(旭アイシーアイプロロポリマーズ製FUUONCD4)1、8重畳部配合し、2軸押出機(L/D:25)を用いて240~250℃で複練し、ペレットぞれ 30ぞれ作製した。これらのペレットを用い、溶融温度265~275℃、金型温度80℃にて射出成型を行った。*

* これらの試料から、加工性(流動性)、耐筒撃性、引張 試験、曲け試験及び蒸焼性試験片を作製しそれぞれ側 20 定、評価した。 その結果を、表4に示した。

【0068】本発明の難燃剤用臭素化ポリスチレンは加工性(流動性)が他の市販剤に比較して優り、難燃性能は市販のテトラブロモビスフェノールーAフェノキシ樹脂に優った。

[0069]また、PBT (三菱化学製ノバドゥール5010)100重置部に対して、グラスファイバー(旭グラスファイバー製グラスロンチョップドストランド03MA419) 70.6重置部配合した強化品の各種評価結果も表4に示した。

【0070】 【表4】

| 〈配合組成(重風部)> | 実施例5 | 比較例9 | 比較例10 | 容有 |
|----------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|---------------|------------------------|------------------|
| PBT グラスファイバー | 100 52.6 | 100 52.6 | 100 52.6 | 100 42.9 |
| 製造例1の臭素化ポリスチレン 前版の見楽化ポリスチレン | i 5. 8 | - 15.8 | - - • | _ |
| 市販のテトラプロモビスフォノー5ス フェノキシ樹脂 | | _ | 15.8 | _ |
| 三酸化アンチモン 乳化量合チフロン | 5.3 1.8 7.03 | 5. 3 | 5. 3 1. 8 3. 5 6 | 3.94 |
| 加工性(流動性)MFR" 耐衝難性 ²¹ (Lelven/en/2) | 7. 03 5. 7 | 3, 45 5, 8 | 5. 7 | 10.3 |
| 引張試験 降伏強さ (lg [/te ²) 破壊過さ (lg [/te ²) 何び零(%) | 1 1 8 4 2. 5_ | 1144 2.3 | 1214 2.5 | - 1364 3,2 |
| 曲げ試験 ・曲げ呼叱事(igf/cm²) ・曲げ強さ (igf/cm²) | 94980 | 93050 1843 | 93920 1920 | 87080 2100 |
| - 教院性系統 - 設定指数 " | 27. 2 | 27. 2 | 26.8 | } |
| UL-94 V 燃焼性** 1/16インチ | V 0 | A 0 A 0 | V 2 V 2 | |
| 1/32/25 1) Julion De Ver (MFR) | | | | <u> </u> |

1) メルトフローレート (MFR) 条件:235℃,2.16Kg

2) ブイゾット衝撃値

*オ /*つ0 /つ∩∩ぐ

(8)

特闘平9-227625

[0071]

【発明の効果】本発明の難燃剤用臭素化ポリステレン及びそれよりなる難燃性樹脂組成物は、機械物性を低下させるとなく加工性を大幅に向上させるものであり、合*

27:12}

13

* 成樹脂の難燃剤として有用であり、かつ、各種電気製品 等に多用される難燃樹脂用配合型難燃剤として使用可能 である。

14